

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281469

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C04B 41/89  
C04B 35/52  
C04B 35/83  
C04B 41/85  
C04B 41/90  
C23C 4/06  
C23C 4/10  
// B32B 15/04  
B32B 18/00

(21)Application number : 11-092916

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD  
TOCALO CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999

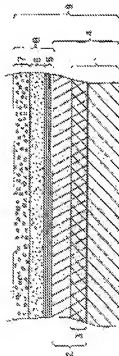
(72)Inventor : HANZAWA SHIGERU  
NAKANO KENJI  
TANI KAZUMI

## (54) CARBON COMPOSITE MATERIAL HAVING COATED LAYER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a carbon composite material having sufficiently slight heat deformation at a high temperature, usable in the presence of oxygen, having corrosion resistance, impact resistance, creep resistance, spalling resistance, abrasion resistance and a low coefficient of friction, high strength, wear resistance and preventing penetration of carbon from the surface, etc., and to provide a method for producing the carbon composite material.

**SOLUTION:** This composite material 9 is obtained by applying a coated layer 8 of a multilayer structure composed of a metal and an oxide ceramic formed by a flame spraying to the surface of an impregnated baked material constituted of ceramic/metal/carbon prepared by providing a C/C composite parent material 1 with a layer 2 made of a Si-SiC material. This method for producing the carbon composite material comprises retaining a sintered compact composed of a C/C composite or a molding product composed of a carbon-containing binder and carbon fiber and Si in an inert gas atmosphere at 1,100-1,400° C, raising the temperature to 1,450-2,500° C, melting and impregnating Si into the sintered compact or the molding product to give the impregnated baked material, subjecting the surface of the impregnated baked material to flame spraying with a flame spraying material to form a coated layer of multi-layer structure composed of the metal and the oxide ceramic.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281469

(P2000-281469A)

(43) 公開日 平成12年10月15日 (2000.10.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーフワード (参考)
C 0 4 B 41/80		C 0 4 B 41/80	K 4 F 1 0 0
35/52		41/85	F 4 G 0 3 2
35/83		41/90	B 4 K 0 3 1
41/85		C 2 3 C 4/06	
41/90		4/16	

審査請求 未請求 請求項の数20 ○L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-92916

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999.3.31)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号

(71) 出願人 000108875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区須江北町4丁目13番4号

(72) 発明者 半澤 茂

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 篠原 一平

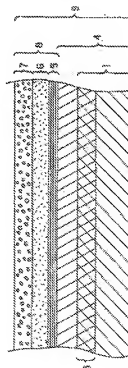
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 被覆層を有する炭素複合材およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高温下での熱変形が十分小さく、酸素存在下で使用ができ、耐食性、耐衝撃性、耐クリープ性、耐スポーリング性、耐摩耗性、低摩擦係数を併せ持った、高強度、耐摩耗性、表面からの炭素侵入阻止性を保持する炭素複合材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 C/Cコンポジット母材1にSi-SiC材料から構成される層2を配したセラミックス・金属・炭素からなり、その表面に金属および酸化物セラミックスからなる多層構造を溶射により形成した被覆層8を備える炭素複合材9である。C/Cコンポジットからなる焼結体、又は炭素を含有するバインダー及び炭素繊維を含む成形体とSiを、不活性ガス雰囲気下、1100～1400℃で保持した後、1450～2500℃に昇温して、焼結体または成形体へSiを溶解、含浸させて含浸焼成体を作製し、次いで含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して、金属および酸化物セラミックスからなる多層構造の被覆層を形成する炭素複合材の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C/Cコンポジット母材にSi-SiC材料から構成される層を配したセラミックス・金属・炭素からなる含浸焼成体であって、かつその表面に金属および酸化物セラミックスからなる多層構造を溶射により形成した被覆層を備えることを特徴とする炭素複合材。

【請求項2】 該含浸焼成体が、少なくとも炭素繊維の束と炭素繊維以外の炭素成分とを含有するヤーンが三次元的に組み合わされ、互いに分離しないように一体化されているヤーン集合体と、このヤーン集合体中で隣り合う前記ヤーンの間に充填されているSi-SiC材料からなるマトリックスとを含むものである請求項1に記載の炭素複合材。

【請求項3】 該含浸焼成体が、該母材の表面から中心に向かい、該Si-SiC材料から構成される層を段階的または連続的に傾斜含浸形成し、配置させてなる請求項1に記載の炭素複合材。

【請求項4】 該含浸焼成体において、該Si-SiC材料を該母材に傾斜含浸させてなる層の厚さが0.01~1.0mmである請求項3に記載の炭素複合材。

【請求項5】 該含浸焼成体において、該Si-SiC材料から構成される層におけるSi濃度が、表面から内部に向かって小さくなる請求項3または4に記載の炭素複合材。

【請求項6】 該含浸焼成体において、該C/Cコンポジットが窒化ホウ素、ほう素、銅、ビスマス、チタン、クロム、タングステン、およびモリブデンからなる群から選ばれた少なくとも1以上の物質を含有する請求項1~5のいずれか1項に記載の炭素複合材。

【請求項7】 該含浸焼成体において、該C/CコンポジットのX-Y方向のC.T.EとY方向のC.T.E（熱膨張係数）の比が、1:1~1:5の範囲にあり、かつ、Y-Z方向のC.T.Eが、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である請求項1~6のいずれか1項に記載の炭素複合材。

【請求項8】 Si含有率が、20~60重量%である請求項1~7のいずれか1項に記載の炭素複合材。

【請求項9】 該被覆層が、プラズマ炎、ガス炎、爆発炎（デトネーション法）を用いた溶射法により形成されていることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の炭素複合材。

【請求項10】 該被覆層が下層、中間層、上層の3層からなる請求項1~9のいずれか1項に記載の炭素複合材。

【請求項11】 該被覆層の上層および/または中間層が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}$ 、及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の材料で構成されている請求項1~10のいずれか1項に記載の炭素複合材。

Ti、Ta、Zr、Hf、Cu、Mo、Ni、Co、及びFeからなる群から選ばれた少なくとも1種の材料で構成される請求項1~11のいずれか1項に記載の炭素複合材。

【請求項13】 C/Cコンポジットからなる焼結体、又は炭素を含有するバインダー及び炭素繊維を含む成形体とSiを、不活性ガス雰囲気下、1100~1400℃で保持した後、1450~2500℃に昇温して、前記焼結体または前記成形体へSiを溶融、含浸させて含浸焼成体を作製し、次いで、前記含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して、金属および酸化物セラミックスからなる多層構造の被覆層を形成することを特徴とする炭素複合材の製造方法。

【請求項14】 炭素繊維の束に、最終的にマトリックスとなる粉末状の炭素成分を包含させることにより炭素繊維束を作製した後、前記炭素繊維束の周囲にプラスチック製被膜を形成して中間材料とし、次いでこの中間材料をヤーン状にして所定量を積層した後成形して成形体を得るか、あるいはこの成形体を焼結して焼結体を得た後、この成形体又は焼結体とSiを、不活性ガス雰囲気下にて1100~1400℃の温度に保持し、次いで、前記成形体又は焼結体とSiを、1450~2500℃の温度に昇温することにより、前記成形体又は焼結体の開孔内部へSi-SiC系材料を含浸させて含浸焼成体を作製し、次いで、前記含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して、金属および酸化物セラミックスからなる多層構造の被覆層を形成することを特徴とする炭素複合材の製造方法。

【請求項15】 窒化ホウ素、ほう素、銅、ビスマス、チタン、クロム、タングステン、及びモリブデンからなる群から選択した1または2以上の物質の粉末を含有するC/Cコンポジットからなる焼結体または成形体を用いる請求項13または14に記載の炭素複合材の製造方法。

【請求項16】 前記含浸焼結体と、大気雰囲気下、200~800℃で仮焼した後、前記含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して被覆層を形成することを特徴とする請求項13~15のいずれか1項に記載の炭素複合材の製造方法。

【請求項17】 前記多層構造の被覆層を形成する手段が、プラズマ炎、ガス炎、及び爆発炎（デトネーション法）のいずれか一つを用いた溶射法であることを特徴とする請求項13~16のいずれか1項に記載の炭素複合材の製造方法。

【請求項18】 該多層構造の被覆層が下層、中間層、上層の3層からなる請求項13~17のいずれか1項に記載の炭素複合材の製造方法。

【請求項19】 該多層構造の被覆層の上層および/または中間層が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}$ 、及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた

炭素複合材の製造方法。

【請求項20】 該多層構造の被覆層の下層が、Cr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hf、Cu、Mo、Ni、Co、Ni、及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の材料で構成される請求項18に記載の炭素複合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主にフェライト、コンデンサなどの焼成用セッター、セラミックス粉末や成形体の焼成用つばおよび熱処理酸化するつば、あるいは耐摩耗性を要求されるローラ部材などに用いられる炭素複合材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体、密装、電子部品、車両、航空機などの構成部材あるいは熱処理部材として、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC-SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、CaO、ZrO<sub>2</sub>などのセラミックスが広く用いられている。これは、金属材料をはるかに越える高温強度、耐食性、耐摩耗性などの特性が要因であり、また比重の小ささ、原料資源の豊富などが付帯した有利性に起因する。しかしながら、セラミックスは一般に靱性が低いことが知られており、その破壊エネルギーはせいぜい50 J/m<sup>2</sup>程度であるため、亀裂が割れに至りやすい。

【0003】 これを解消するために、耐スパーリング性を有するセラミックスを選定してもマイクロクラックの生成により、十分に寿命延長をはかることが困難であった。以上のことから、セラミックスは機械的および熱的衝撃特性、破壊に対する信頼性が低いという問題があった。また、セラミックスの腐（粉末・製品・薬品・薬液・雰囲気）反応性を維持するために、溶射法によるセラミックスコーティングが実施されているが、基材であるセラミックスの熱膨張係数（C.T.E.）が大きいため、基材に形成された溶射皮膜が剥離し易いという問題があった。

【0004】 このセラミックスの欠点を克服する手段として、連続したセラミックス系統繊維を複合化させたセラミックス基複合材料（CMC）が用いられている。この材料は高温でも高強度、高靱性で優れた耐衝撃性、耐環境性を有するとともに、セラミックスよりも軽量化することができ、加工性にも優れているため、超耐熱構造材料の主流として欧米を中心に盛んに研究開発が行われている。上記セラミックス基複合材の具体例としては、二次元または三次元方向に配列した炭素繊維の間隙に炭素からなるマトリックスを形成してなるC/Cコンポジット、SiC繊維とSiC粒子を含む成形体にSiを含ませて形成されるSiC繊維強化SiC-SiC複合材などが知られている。しかしながら、現在用いられているC/Cコンポジットは、靱性に富むため耐衝撃性にすぐ

が、炭素で構成されているため、酸素存在下では高温での使用ができず、超耐熱材料としての使用には制限があった。また、表面には不可避免地炭素が存在するため、炭素との接触が不可な条件下での部材として使用することができない。

【0005】 一方、SiC繊維強化SiC-SiC複合材は、耐酸化性、耐クリープ性、耐スパーリング性などには優れているが、繊維表面にキズがつきやすく、また、SiC繊維はSi-SiCなどとの潤滑性に劣るため、母材と繊維間の引き抜き効率が小さいことから、C/Cコンポジットに比べて靱性に劣り、そのため耐衝撃性が低く、複雑な形状や薄肉部分を有する構造材料には向かないという問題があった。

【0006】 そこで、本発明者のうちの一人らは両者を複合化することに着目し、研究を重ねた結果、これまでに、C/Cコンポジットからなる母材にSi-SiC材料からなる層を配したセラミックス-金属-炭素からなる含炭焼成体を開発した。この含炭焼成体は、高温下での熱変形が十分小さく、かつ酸素存在下で使用ができ、さらに靱性に優れた超耐熱特性を有するため、超耐熱材料としての使用が大幅に拡大した。しかし、表面には不可避免地炭素が存在するため、炭素との接触が不可能な条件下においては、部材として使用することができないという課題が残った。そこで、炭素フリーの金属酸化物セラミックスを直接溶射被覆することを試みたが、常温～高温の熱膨張を受ける熱膨張特性の差によるせん断力で被覆層が剥離するという問題が新たに発生した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、C/Cコンポジットからなる母材にSi-SiC材料からなる層を配したセラミックス-金属-炭素からなる含炭焼成体に対し、密着性に優れた金属及び酸化物セラミックスの多層体を溶射被覆することによって、高温下での熱変形が十分小さく、酸素存在下で使用ができ、さらに、耐食性、耐衝撃性、耐クリープ性、耐スパーリング性、耐摩耗性、低摩係数を併せ持った、高強度、耐摩耗性、表面からの炭素侵入阻止性を保持する炭素複合材およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、C/Cコンポジット母材にSi-SiC材料からなる含炭焼成体であって、かつその表面に金属および酸化物セラミックスからなる多層構造を溶射により形成した被覆層を備えることを特徴とする炭素複合材が提供される。上記の炭素複合材において、含炭焼成体は、少なくとも炭素繊維の束と炭素繊維以外の炭素成分とを含有するヤーンが三次元的に絡み合わされ、互いに分離しない

合体中で隣り合う前記ヤーンの間に充填されているSi-SiC材料からなるマトリックスとを含むものであることが好ましい。

【0009】 また、含炭焼成体の表面には、好ましくは、セラミックスからなる上層、熱膨張緩衝用のセラミックスからなる中間層、および金属からなる下層の計3層で構成される多層構造の溶射被覆層を有する。上記の溶射被覆層を有する炭素複合材は、その母材の表面から中心に向かい、Si-SiC材料からなる層を段階的または連続的に傾斜含浸形成し、配置させたものであることが好ましく、Si-SiC材料を母材に傾斜含浸させてなる層の厚さは、0.01~100mmであることが好ましい。

【0010】 また、Si-SiC材料からなる層におけるSi濃度は表面から内部に向かって小さくなることが好ましく、Si含浸率が20~60重量%であることが好ましい。さらに、C/Cコンポジットは窒化ホウ素、ホウ素、銅、ビスマス、チタン、クロム、タングステン、およびモリブデンからなる群から選択した1または2以上の物質を含有することが好ましく、C/CコンポジットのX-Y方向のC、T、EとY-Z方向のC、T、Eの比が、1:1~1:5の範囲にあり、かつ、Y-Z方向のC、T、Eが、 $1 \times 10^4$ /℃~ $5 \times 10^4$ /℃であることが好ましい。

【0011】 また、上記の溶射被覆層を有する炭素複合材は、溶射被覆層の最外層がZrO<sub>2</sub>、MgO、CaO、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選ばれた少なくとも1種の材料、中間層がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、又はMgOからなる群から選ばれた少なくとも1種の材料（上層に比べ線膨張率が大きく、かつ下層の金属より線膨張率が小さいもの）、下層がCr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hf、Cu、Mo、Co、Ni、及びFeからなる群から選ばれた少なくとも1種の材料からなることが好ましい。これらは下層から上層に向かって金属から酸化物セラミックスの層状組成を構成する。

【0012】 また、本発明によれば、C/Cコンポジットからなる焼結体、又は炭素を含有するバインダー及び炭素繊維を含む成形体とSiを、不活性ガス雰囲気下、1100~1400℃で保持した後、1450~2500℃に昇温して、前記焼結体または前記成形体へSiを溶融、含浸させて含浸焼成体を作製し、次いで、前記含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して、金属および酸化物セラミックスからなる多層構造の被覆層を形成することを特徴とする炭素複合材の製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、炭素繊維の束に、最終的にマトリックスとなる粉末状の炭素成分を包含させることにより炭素繊維束を作製した後、前記炭素繊維束の周囲にプラスチック製被膜を形成して中間材料とし、次いでこの中間材料をヤーン状にして所定量を積層した後成形し

体を得た後、この成形体又は焼結体とSiを、不活性ガス雰囲気下にて1100~1400℃の温度に保持し、次いで、前記成形体又は焼結体とSiを、1450~2500℃の温度に昇温することにより、前記成形体又は焼結体の開気孔内部へSi-SiC系材料を含浸させて含浸焼成体を作製し、次いで、前記含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して、金属および酸化物セラミックスからなる多層構造の被覆層を形成することを特徴とする炭素複合材の製造方法が提供される。

【0013】 上記の製造方法においては、少なくとも表面近傍の開気孔率を5~50%に調整したC/Cコンポジットからなる焼結体または少なくとも表面近傍の開気孔率が焼結中に0.1~5%になるように調整した成形体を用いることが好ましく、表面近傍の開気孔率が表面から内部に向かって小さくなるように調整したC/Cコンポジットからなる焼結体または少なくとも表面近傍の開気孔率が焼結中に表面から内部に向かって小さくなるように成形体を用いることにより、該母材の表面に形成したSi-SiC材料からなる層におけるSi濃度に傾斜を設けることが好ましい。

【0014】 また、上記の製造方法においては、窒化ホウ素、ホウ素、銅、ビスマス、チタン、クロム、タングステン、およびモリブデンからなる群から選択した1または2以上の物質の粉末を含有するC/Cコンポジットからなる焼結体または成形体を用いることが好ましい。さらに、上記の製造方法においては、前記含浸焼成体、大気雰囲気下、200~800℃で仮焼した後、前記含浸焼成体の表面に溶射材を溶射して溶射被覆層を形成することが好ましい。

【0015】 【発明の実施の形態】 本発明の炭素複合材は、C/Cコンポジットからなる母材にSi-SiC材料からなる層を配したセラミックス・金属・炭素からなる含浸焼成体の表面に、金属および酸化物セラミックスからなる多層構造の被覆層を形成したものであり、より具体的に、セラミックスからなる上層、熱膨張緩衝用のセラミックスからなる中間層、および金属からなる下層の計3層から構成される溶射被覆層を形成したものである。

【0016】 本発明の炭素複合材は、母材としてC/Cコンポジットを用いることにより、炭素複合材に靱性を付与することができるため、耐衝撃性に優れ、軽量かつ高強度、高耐溶性、耐摩耗性の材料とすることができる。従って、Si-SiC複合材の有用な低耐衝撃性という欠点を克服することができ、複雑な形状や肉厚部分を有する構造材料にも用いることができる。

【0017】 また、C/Cコンポジット内に連続した開気孔を有するようにC/Cコンポジットを作製しているため、この気孔に対して含浸形成されるSi-SiC材料は連続構造で、三次元網目構造をとる。従って、ど

トと比較して高い耐衝撃性を有し、かつ本来のC/Cコンポジットが持っていた潤滑性も維持される。

【0018】 また、C/Cコンポジットからなる母材はSi-SiC材料からなる層を配することにより、含浸焼成体に耐食性、耐酸化性、耐クリープ性、耐スパーリング性が付与され、C/Cコンポジットが本来有する低耐酸化性を改善することができる。

【0019】 なお、本発明において、SiC材料ではなくてSi-SiC材料を用いたのは、Si-SiC材料は耐酸化性、耐スパーリング性の点でSiC材料より優れるからであり、また、SiC材料では、高温酸化条件下において表面に欠陥が生じ、C/Cコンポジットが露出の場合に、SiCの表面酸化速度がSiのそれより遅いため、セルフグレイズ速度が遅くなり、SiC材料が溶融してガラスとなり母材を酸素から保護するよりも、酸素の母材内部への拡散の方が遅いため、母材であるC/Cコンポジットが酸化されるからである。一方、Si-SiC材料を用いた場合には、Si-SiC材料が溶融してガラスとなり母材を酸素から保護する速度の方が酸素の母材内部への拡散よりも大きいため、このような事態を回避でき、母材を酸化から保護することができる。すなわち、本発明の炭素複合材は自己修復性を有する。この効果はSiが前述の窒化ホウ素、銅、ピスマスなどの第三成分を含有しても有効である。

【0020】 さらに、SiC材料は熱膨張係数がC/Cコンポジットより大きいため、高温下での使用においてもSiC材料からなる層が剥離する恐れがあるのに対し、Si-SiC材料の熱膨張率はC/Cコンポジットと同程度であるため、熱膨張係数の差に起因する剥離を防ぐことができる。

【0021】 本発明の炭素複合材において、上記した含浸焼成体の表面に被覆する溶射被覆層として、溶射被覆層の最外層が $ZrO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、及び $Y_2O_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料、中間層が $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、又は $MgO$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料（上層に比べ線膨張率が大きく、かつ下層の金属より線膨張率が小さいもの）、下層がCr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hf、Cu、Mo、Co、Ni、及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなる複層構造を形成することにより、上記含浸焼成体の優れた特性を継承しつつ、さらに溶射層による優れた特性を付与することができる。

【0022】 本発明の炭素複合材の基材のように、炭化物—炭素を主成分とする材料上に炭化物材料を直接溶射被覆すると、一般には加熱—冷却を繰り返したときの熱応力で、基材と溶射皮膜が剥離分離することが知られている。本発明者は基材上に被覆する溶射皮膜の一部が基材主成分と同様の炭化物を形成することに着目し、

a、Zr、Nb、Ti、V、Cr、W、Siであることが知られている。炭素複合材の基材と被覆する溶射皮膜部分すなわち、溶射被覆層の下層部にはCr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hfのように、炭化物形成金属層を設けることが好適である。これは基材部分が一部炭化物となって基材部と良好に密着することが期待できるからである。中間層および上層の炭化物セラミックス溶射皮膜は、強度に優れた下層の金属溶射皮膜と良好に密着する。上層の、例えば $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ は微小かつさHV700級の硬度で優れた耐摩耗性を有する炭素複合材の最外層となり、安定した基材からの炭素蒸着層として機能する。

【0023】 これによって、本発明の炭素複合材は、耐（粉末—製品—薬品—薬液—雰囲気）反応性が付与され、母材として用いられるC/Cコンポジットの低耐酸化性を克服することができる。また、上記含浸焼成体の問題点であった硬度の低さも改善することができる。耐摩耗性もより向上させることができる。さらに、上記含浸焼成体の表面に溶射層を強固に固着させることができるので、例えば、表面を荒す、あるいは同時に $SiO_2$ 膜形成のために酸化雰囲気下、200〜800℃で加熱しても安定した状態で加工することもできる。以上のことから、酸素存在下においても高温での使用が可能であり、相手材との反応を防止することができるため、超耐熱構造材料として好適に使用できる。

【0024】 以下、図面に基づいて本発明を説明する。図1は本発明に係る炭素複合材の一例を示す模式図である。本発明の炭素複合材9は、図1に示すように、母材1の表面近傍にSi-SiC材料からなる層2の一部（Si-SiC材料を母材1に含浸させてなる層3）を含浸させてなる含浸焼成体4の表面に、下層5、中間層6、上層7からなる3層構造の溶射被覆層8を形成したものである。

【0025】 Si-SiC材料を母材1表面に単にコーティングするだけでは、高温酸化条件下においてC、T、E（熱膨張係数）差により、容易にSi-SiC材料からなる層2が剥離するが、Si-SiC材料を母材1に含浸させることにより、C、T、Eを内部で傾斜できるため、剥離を防止でき、ひいては炭素複合材に耐食性を付与することができることも、含浸焼成体4の表面に溶射被覆層8を強固に固着させることができる。また、上記含浸焼成体4の表面に溶射被覆層8を形成することにより、上記含浸焼成体4の優れた特性を継承しつつ、さらに優れた強酸化腐食環境での耐食性、耐酸化性が付与され、母材1として用いられるC/Cコンポジットの有する低耐酸化性を克服することができる。

【0026】 ここでSi-SiC材料を母材1に含浸させてなる層の厚さは、0.005〜100mmであることが好ましく、0.01〜50mmであることがより好

い。Si-SiC材料を母材に含浸させてなる層3の厚さが0.005mm未満の場合は高酸化条件下あるいは摩滅、摩滅条件下での作用において、炭素複合材に十分な耐久性を付与することができないからである。

【0027】 また、本発明の炭素複合材において、Si-SiC材料からなる層2におけるSi濃度は表面から内部に向かって小さくなるのが好ましい。Si-SiC材料からなる層におけるSi濃度に傾斜を持たせることにより強酸化腐食環境での耐食性および強度、表層部および内層部への欠陥へのヒーリング機能を著しく向上させることができ、さらにC、T、E差による材料の熱応力劣化を防止できる。これは、表層のSi濃度が、内層部のSi濃度よりも相対的に高いため、発生したマイクロクラックが、加熱中にヒーリングされ、耐酸化性を保持するからである。なお、Si-SiC材料からなる層におけるSi濃度は、表面から内部にかけて90/100〜0/100の範囲で傾斜するように形成することが好ましい。

【0028】 また、本発明の炭素複合材に用いるC/Cコンポジットは窒化ホウ素、ホウ素、銅、ビスマス、チタン、クロム、タンタルおよびセリウムからなる群から選択した1または2以上の物質を含有してもよい。これらの物質は潤滑性を有するため、C/Cコンポジットからなる母材に含有させることにより、Si-SiC材料が含有した母材の部分においても繊維の潤滑性を維持することができ、脆性の低下を防ぐことができる。なお、例えば、窒化ホウ素の含有量はC/Cコンポジットからなる母材100重量%に対し、0.1〜40重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では窒化ホウ素による潤滑効果と溶射被覆時の付着性を向上させる効果が十分に得られず、40重量%を超える場合は窒化ホウ素の脆さが複合材にあらわれてくるからである。

【0029】 なお、本発明の炭素複合材におけるSi含有率は、20〜60重量%であることが好ましい。Si含有率が20重量%未満の場合には、Si-SiC材料の母材への含浸が不十分となるため、C/Cコンポジットに設けた気孔が表面に残り、他の部材と潤滑させた場合に、相手材の摩耗しやすさが気孔内に入り込み、いわばヤスリ状態となり、相手材を摩耗させてしまうことに、耐久性も損なわれるのである。一方、Si含有率が60重量%を超える場合には、炭素複合材の表面におけるSiの割合が高くなるため、表層におけるSi付着吹き出残量が大きくなって表層の荒れが発生し、溶射に際して表面加工量が大きくなるという不都合が生じるのである。ここで、Si含有率とは、C/Cコンポジット重量を100とした場合の添加したSiの重量を百分率で表した数値をいう。

【0030】 本発明の炭素複合材に用いるC/Cコン

C、T、Eの比が1:1〜1:5の範囲にあり、かつ、Y-Z方向のC、T、Eが $1 \times 10^5 / ^\circ\text{C} \sim 5 \times 10^5 / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。これはC/Cコンポジットを母材として作製された含浸焼結体の表面に単に溶射被覆するだけでなく、母材の側面のY-Z方向のC、T、Eが大きく、溶射被覆層とのC、T、E差が生じるため、母材の側面のX-Y方向とY-Z方向のコーナー部を中心に溶射被覆層の剥離が生じ易くなるからである。従って、上記のようなC、T、E比の範囲であることが好ましい。なお、母材の側面のX-Y方向とY-Z方向のコーナー部のカケを考慮しない場合には、C/CコンポジットにSiを添加させなくてもある程度の使用が可能である。

【0031】 本発明の炭素複合材を構成する含浸焼結体のうち、C/Cコンポジットからなる母材にSi-SiC材料を含浸させてなるものは、C/Cコンポジットからなる焼成体または炭素を含有するバインダーおよび炭素繊維を含む成形体に対しSiを溶融、含浸させることにより製造される。ここで、前述のごとく、C/Cコンポジット中に第3成分が入っているいても、Siの溶融および含浸は焼成によりC/Cコンポジットとする前の成形体に対して行ってもよく、焼成によりC/Cコンポジットとした後に行ってもよい。

【0032】 次に、本発明における炭素複合材の溶射被覆層の厚さは10〜2000μmであることが好ましい。これは溶射被覆層の厚さを10μm以上にすることにより、含浸焼成体表面への付着性に優れ、一定の高温酸素含有雰囲気下での使用が可能であり、また、溶射被覆層の厚さを2000μm以下にすることにより含浸焼成体と溶射被覆層間のC、T、E差による剥離を抑制することができるからである。

【0033】 また、上記溶射被覆層の成分は、最外層が $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}$ 、及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料、中間層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、又は $\text{MgO}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料（上層に比べ弾性率が大きく、かつ下層の金属より熱膨張率が小さいもの）、下層がCr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hf、Cu、Mo、Co、Ni、及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましい。

【0034】 特にCr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hfは、その炭化物の標準生成自由エネルギー温度線図からも明らかのように、高温においてSi/Cに比べて熱力学的に安定である。従って、これらに金属を本発明のC/Cコンポジットからなる母材にSi-SiC材料を含浸させてなる含浸焼結体の表面に溶射被覆し、高温下に保持したとき一部は炭化物を生成し、炭化物-金属のサマリット層が形成され、該含浸焼結体の基材と良好に密着することになる。また、存在する金属層は含



(上層にくらべ線膨張率が大きく、かつ下層の金属より線膨張率が小さいもの)などの酸化物セラミックス溶射層との接着強度を高めることができる。

【0035】 このように、本発明の炭素複合材は、母材であるC/Cコンポジットの耐衝撃性、高硬度性および軽量性と、含浸材であるSi-SiC材料の低摩擦係数、耐酸化性、耐スパーリング性、自己潤滑性、耐摩耗性などに加え、溶射被覆層による耐(粉末・製品・薬品・薬液・雰囲気)反応性を併せ持ち、さらに母材には自己修復性も有するため、高温酸化条件下での使用に長期耐えることができ、具体的には、自動車、航空機、宇宙、海洋、半導体、電子などの分野において用いることができる。例えば、ファイバ、コンデンサなどの焼成治具、セラミック粉末の熱処理用容器、熱硫酸を用いるつばなどに好適に用いることができる。

【0036】 次に、本発明に係る炭素複合材の製造方法について説明する。本発明に係る炭素複合材の製造方法は、C/Cコンポジットからなる焼結体、または炭素を含有するバインダーおよび炭素繊維を含む成形体とSiを、不活性ガス雰囲気下、1100~1400℃で保持した後、1500~2500℃に昇温して焼結体または成形体へSiを溶融、含浸させて含浸焼成体を作製し、次いで、含浸焼成体の表面に微細な、好ましくは3種の溶射材を溶射して多層構造の溶射被覆層、好ましくは3層の溶射被覆層を形成するものである。

【0037】 まず、母材となるC/Cコンポジットの製造方法(圧密成形法)について説明する。C/Cコンポジットは、例えば含浸法、CVD法など従来から公知の方法によって製造されるほか、プリフォームドヤーン法によっても製造される。含浸法は炭素繊維の束、織布、不織布などをフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂により所望の形状に成形した後、不活性ガス雰囲気下で熱処理を行い、樹脂を炭化させる方法であり、熱処理により分解物が抜け落ちてきた気孔にさらに樹脂やピッチを含浸して炭化する工程を繰り返す。

【0038】 CVD法は、簡単に成形した炭素繊維を炉中で高温加熱し、ついで炭化水素系ガスを炉内に通して分解炭化させ、炭素を表面に沈着炭化させる方法である。

【0039】 プリフォームドヤーン法は、炭素繊維束に最終的にマトリックスとなる粉末状のバインダーピッチ、コークス類を包含させ、その周囲に熱可塑性樹脂からなる柔軟な被覆を設けた柔軟性中間材料を用いる方法である。この中間材料をヤーン状またはシート状(特開昭63-231791号)にし、必要量を積層した後、ホットプレスで300~2000℃、常圧~500kg/cm<sup>2</sup>の条件下で成形する。また、この成形品を、必要に応じて700~1200℃で炭化し、1500~3000℃で黒鉛化する。

ールピッチを原料として、筋糸用ピッチの調整、溶融紡糸、不融化および炭素化して得られるピッチ系炭素繊維ならびにアクリロニトリル(共)重合体繊維を耐炭化および炭素化して得られるPAN系炭素繊維のいずれのものでもよい。

【0041】 マトリックスの形成に必要な炭素前駆体としては、フェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂およびタール、ピッチなどが用いられるが、これらはコークス類、金属、金属化合物、無機および有機化合物などを含んでもよい。

【0042】 次に、上記のように作製された母材となる成形体または焼結体とSiを、1100~1400℃の温度域、炉内圧0.1~10hPaで1時間以上保持し、かつ、成形体または焼結体とSiの合計重量1kg当たり0.1Nl(ノルマルリットル:1200℃、圧力0.1hPaの場合、5065リットルに相当)以上の不活性ガスを流しつづけて、成形体または焼結体表面にSi-SiC材料層を形成する。次いで、温度1450~2500℃、好ましくは1700~1800℃に昇温して前記成形体または焼結体の開孔内部へSi-SiC材料を溶融、含浸形成させる。また、この過程において、成形体を用いた場合、前記成形体の焼成も行われ、C/Cコンポジットとなる。

【0043】 本発明においては、母材となる成形体または焼結体とSiを、1100~1400℃の温度、0.1~10hPaの圧力に1時間以上保持し、かつ、その際、成形体または焼結体とSiの合計重量1kg当たりの不活性ガスを0.1Nl以上、好ましくは1Nl以上、さらに好ましくは10Nl以上流すように制御することが好ましい。

【0044】 このように、焼成時(すなわち、Siの溶融、含浸前の段階)不活性ガス雰囲気とすることにより、無機ポリマーないし無機物のセラミックス化への変化に伴うCOなどの発生ガスを焼成雰囲気から除去し、また、大気中のO<sub>2</sub>などによる外部からの焼成雰囲気汚染を防止することにより、その後に、Siを溶融、含浸して得られる複合材の気孔率を低く維持することができる。

【0045】 また、成形体または焼結体へSiを溶融、含浸する際には雰囲気温度を1450~2500℃、好ましくは1700~1800℃に昇温する。この場合、焼成炉内圧は0.1~10hPaの範囲が好ましい。

【0046】 Si-SiC材料を母材に含浸形成させる深さの調節は、前記成形体またはC/Cコンポジットからなる焼結体の開孔率およびその開孔径により行う。例えば、Si-SiC材料を母材に含浸させてなる膜の厚さを0.01~10mmとする場合には、少なくとも上記前記成形体またはC/Cコンポジットからなる

細孔径を $5\mu\text{m}$ 以上とする。上記成形体または焼結体の開気孔率は $10\sim 50\%$ であることが好ましく、平均細孔径は $10\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。開気孔率を $5\%$ 未満とするとC/Cコンポジット中のバインダーを除去できず、 $50\%$ より大きくすると、母材の内部奥までSi-SiC材料が含浸形成し、複合材の耐衝撃性が低下するからである。

【0047】 上記前線成形体またはC/Cコンポジットからなる焼結体の開気孔率を、表面から内部に向かって小さくなるようにするには、バインダーピッチの異なるプリフォームドヤーンからなる複数のプリフォームドシートを内側から表層側に向かってバインダーピッチが大きくなるように配置して成形することにより行う。

【0048】 また、Si-SiC材料からなる層におけるSi濃度に傾斜を設ける場合には、表面近傍の開気孔率が表面から内部に向かって小さくなるように調整したC/Cコンポジットからなる焼結体または少なくとも表面近傍の開気孔率が焼結中に表面から内部に向かって小さくなるように調整した成形体を用いて含浸焼成体の製造を行う。

【0049】 以上のことから、上記含浸焼成体は、従来基材として用いられてきたセラミックスと比較して、高温酸化条件下における熱膨張係数差を抑制することができるため、含浸焼成体の表面に溶射被覆層を形成した場合、溶射被覆層の剥離を防止し、溶射被覆層を強固に固着させることができる。

【0050】 本発明に係る炭素複合材の製造方法では、溶射被覆層を含浸焼成体の表面に強固に固着させるようにするため、溶射前に予め、含浸焼成体を大気雰囲気下、 $200\sim 800^\circ\text{C}$ で $1\sim 24\text{hr}$ 程度の間、酸化処理（仮焼）を行い、含浸焼成体の表面に均一な凹凸を形成することが好ましい。なお、酸化処理温度が $200^\circ\text{C}$ 未満の場合、酸化処理時間が $24\text{hr}$ 以上となるため経済的でなく、一方、酸化処理温度が $800^\circ\text{C}$ を超過した場合、酸化処理時間が短すぎるため、含浸焼成体の表面に均一な凹凸を形成することが困難となる。

【0051】 次に、上記のように作製された含浸成形体の表面に溶射によって、好ましくは3層からなる溶射被覆層の形成を行う。先ず、含浸成形体の表面をアルミナ四角材を用いてブラスト粗面化処理する。続いて、プラズマ溶射法を用いて金属タンゲステン粉末を被覆する。プラズマ溶射法は大気プラズマ法でも減圧プラズマ溶射法のいずれでもよい。被覆厚さは、密着特性および経済性から $50\sim 150\mu\text{m}$ とするのが好ましい。さらに、中間層としてプラズマ溶射法で $\text{Al}_2\text{O}_3$ を溶射被覆する。中間層の被覆材質は、最外層に被覆する $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 材に比べ線膨張率の小さいものが好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は特に好適である。中間層の厚さとしては $100\sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。最外層である上層には $\text{ZrO}$

$500\mu\text{m}$ が好ましい。

【0052】 このようにして、含浸焼成体の表面に、下層、中間層、上層の3層から構成される含浸焼成体に対する強固な密着力を有した溶射被覆層が形成されるので、本発明の炭素複合材においては、最外層を炭素フリーとすることができ、また、含浸焼成体の基材に比べて硬さを大きくすることができるので耐摩耗性を大幅に向上させることが可能である。

【0053】

【実施例】 次に、本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各例によって得られた複合材料は以下に示す方法によってその特性を評価した。

【0054】（熱履歴後の溶射被覆層の剥離およびチッピングの評価方法）炭素複合材を $1200^\circ\text{C}$ に保持した炉に入れ、15分間保持した後、炉外に引き出して大気中に15分間保持する操作を2回繰り返し、溶射被覆層の剥離およびチッピングの有無を評価した。

【0055】（炭素雰囲気下保持後の複合材の酸化減量の評価方法）炭素複合材を $1200^\circ\text{C}$ に保持した雰囲気炉に入れ、雰囲気酸素 $100\sim 1000\text{ppm}$ を含む炭素ガス雰囲気とした。50時間保持毎に炭素複合材を取り出して秤量し、複合材の酸化減量率を評価した。

【0056】（実施例1） $10\text{mm}$ の厚さを有するC/Cコンポジット母材にSi-SiC材料からなる層を配した含浸焼成体（基材）を製造し、これを用いて複合材を製造した。配したSi-SiC材料母材に含浸形成させる層の表面からの厚さは $50\mu\text{m}$ とした。なお、Si含浸率は $40\%$ とした。

【0057】 C/Cコンポジットは以下の方法で製造した。炭素繊維を一方方向に引き揃えたものにフェノール樹脂を含浸させたプリプレグシートを炭素繊維が互いに直交するように積層し、ホットプレスで $180^\circ\text{C}$ 、 $100\text{kg/cm}^2$ で樹脂を硬化させた。次いで窒素中、 $2000^\circ\text{C}$ で焼成し、C/Cコンポジットを得た。得られたC/Cコンポジットの密度は $1.0\text{g/cm}^3$ 、開気孔率は $50\%$ であった。

【0058】 得られたC/Cコンポジットを、純度 $99.8\%$ で平均粒径 $1\text{mm}$ のSi粉末で充填されたカーボンを含浸させたプリプレグシートを炭素繊維が互いに直交するように移動した。焼成炉内の温度を $1300^\circ\text{C}$ 、不活性ガスとしてアルゴンガス流量を $20\text{Nl/min}$ 、焼成炉内圧を $1\text{hPa}$ 、その保持時間を4時間として処理した後、焼成炉内の圧力をそのまま保持しつつ、炉内温度を $1600^\circ\text{C}$ に昇温することにより、C/CコンポジットにSiを含浸させた。Si-SiC材料とC/Cコンポジットが十分複合化しているC/Cコンポジット表面近傍からテスト部を切り出し、平面研磨機により、縦 $60\text{mm}$ 、横 $60\text{mm}$ 、厚さ $60\text{mm}$ の大きさに切斷

により、含浸焼成体（基材）を製造した。

【0059】 次に、含浸焼成体（基材）に対して、溶射に先立つ前処理として被覆面の粗面化処理を行った。含浸焼成体である基材は、研削材を用いたブラスト処理のような硬質粒子エロージョンによって局所凹みなどの好ましくない表面損傷が発生するおそれがあるので、ブラスト処理条件を種々検討した。その結果、JIS粒度#100から#20の白色アルミナ質人造研削材を用い、駆動空気圧力2〜5 kgf/cm<sup>2</sup>として、2〜10 μmのブラスト面粗さとすることが適切であることが10判明した。基材の予熱は、プラズマ溶射トーチを用い、プラズマジェットで表面温度100℃とした。

【0060】 プラズマ溶射装置を用いて、縦60 mm、横60 mm、厚さ60 mmの基材に対し、先ず下層として金属タングステン（W）を100 μm溶射被覆した。続いて、中間層としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を150 μm溶射し\*

下層金属溶射層の種類および有無と溶射被覆層の耐熱衝撃性との関係

	No.	溶射被覆層の構成			熱衝撃繰り返し後の状況			
		下層	中間層	上層	1回目	5回目	10回目	20回目
実施例	1	W 100 μm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 150 μm	ZrO <sub>2</sub> ・Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 μm	○	○	○	○
	2	Cr 100 μm	↑	↑	○	○	○	△
	3	Nb 100 μm	↑	↑	○	○	○	○
	4	Ti 100 μm	↑	↑	○	○	○	○
	5	Ta 100 μm	↑	↑	○	○	○	○
	6	Zr 100 μm	↑	↑	○	○	○	○
	7	Hf 100 μm	↑	↑	○	○	○	○
	8	Cu 100 μm	↑	↑	○	○	△	×
	9	Mo 100 μm	↑	↑	○	○	△	×
	10	Co 100 μm	↑	↑	○	○	△	×
	11	Ni 100 μm	↑	↑	○	○	△	×
	12	Fe 100 μm	↑	↑	○	○	△	×
比較例	13	無	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50 μm	ZrO <sub>2</sub> ・Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 μm	○	×	—	—
	14	無	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100 μm	↑	○	×	—	—

○：被覆層剥離、チャッピング目視観察できず。

△：評価面の10%が剥離

×

△：評価面の50%が剥離

\*た。さらに上層にZrO<sub>2</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を200 μm溶射して3層の溶射被覆層を形成した。同手法の他の基材に対してもそれぞれ、Cr、W、V、Nb、Ti、Ta、Zr、Hf、Cu、Mo、Co、Ni、Feを下層としてプラズマ溶射被覆した。中間層Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および上層ZrO<sub>2</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は同条件で被覆形成した。

【0061】 また、比較例として、下層の金属溶射層を設けず、中間層のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および上層のZrO<sub>2</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2層構造としたものも作製した。これらの被覆材を大気中下、1200℃の炉内への出し入れを繰り返し被覆層の耐熱衝撃性を詳細に調べた。表1はこの結果を定性的に示したものである。下層の金属層を設けたことにより、耐熱衝撃性の向上が明らかに認められる。

【0062】

【表1】

【0063】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の炭素複合材料によれば、基材であるC/Cコンポジットの耐衝撃

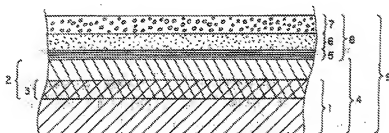
C材料の低摩擦係数、耐酸化性、耐スローリング性、自己潤滑性、耐摩耗性などに加え、高衝撃特性を有する溶射被覆層による複合材基材からの炭素の表面移動抑制、

耐摩耗性を有する性能が得られるため、高温酸化条件下での使用に長期間隔えることができる。

【0054】 また、C/Cコンポジットを母材としていることから、軽量であり、比熱が小さいことも相まってエネルギーの損失が少なく、省エネルギーの要請にも沿う。さらに母材がC/Cコンポジットであるため、靱性に富み、優れた耐衝撃性、高硬度特性を有する。従って、従来のセラミックスの有する低耐衝撃性という欠点を克服することができ、複雑な形状や薄肉部分を有する複合材にも用いることができる。

\*10

【図1】



## \*【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の炭素複合材の一例を示す模式図である。

## 【符号の説明】

1…C/Cコンポジット材、2…Si-SiC材料からなる層、3…Si-SiC材料をC/Cコンポジットに含浸させてなる層、4…含浸焼成体（基材）、5…下層溶射層、6…中間溶射層、7…上層溶射層、8…全溶射層（3層）、9…溶射層を有する炭素複合材。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	サーチコード（参考）
C 23 C	4/06	B 32 B 15/04	B
	4/10	18/00	B
// B 32 B	15/04	C 04 B 35/52	C
	18/00		E
(72) 発明者	中野 健治		
	愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日本碍子株式会社内		
(72) 発明者	谷 和典		
	兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内		

Fターム(参考) 4F16G AA00A AA17D AA17E AA18D  
 AA19E AA19D AA19E AA20D  
 AA20E AA21D AA21E AA27D  
 AA27E AB02C AB11B AB12A  
 AB13A AB13C AB15C AB16C  
 AB17A AB17C AB20A AB20C  
 AB40A AB40C AD05B AD06A  
 AD11A AK01A BA04 BA05  
 BA07 BA10A BA10D BA10E  
 BA13 CA23A DH02A EH56C  
 EH56D EH56E EH56F EJ48A  
 EJ491 EJ82B EJ822 GB31  
 GB41 JA02A JK06 JK10  
 JK12 JK16 JL00 JL03 YY00A  
 4G032 AA14 AA33 AA37 AA41 AA42  
 AA45 AA52 BA01 BA03 GA19  
 GA20  
 4K031 AA02 AA06 AA08 AB04 AB08  
 AB09 CB21 CB22 CB23 CB24  
 CB31 CB32 CB33 CB34 CB35  
 CB36 CB42 CB43 DA01 DA04  
 DA06

